

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-233707

(43)Date of publication of application : 17.09.1990

(51)Int.Cl. C08F 8/30
C08F210/02

(21)Application number : 02-012764

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 24.01.1990

(72)Inventor : BUBACK MICHAEL
ROHDE STEFAN

(30)Priority

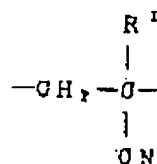
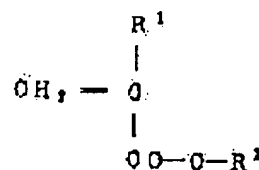
Priority number : 89 3902389 Priority date : 27.01.1989 Priority country : DE

(54) PREPARATION OF COPOLYMER CONTAINING NITRILE GROUP WITH ETHYLEN AS MAIN INGREDIENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply and economically obtain the subject copolymer being suitable for a coating material by reacting a basic copolymer consisting of a large amt. of ethylene and a small amt. of an unsatd. carboxylate with ammonia at a specified condition.

CONSTITUTION: A large amt. of ethylene (A), a small amt. of an α,β -unsatd. carboxylate (B) of formula I (wherein R¹ is H or a 1-4C alkyl and R² is a 1-4C alkyl) (pref. methyl acrylate, etc.,) and if necessary, another comonomer (C) are copolymerized to obtain a basic copolymer consisting of a large amt. of ethylene units, a small amt. of formula II units and if necessary, another comonomer units. The copolymer is reacted with ammonia at 120-280°C and 150-2,500 bar to obtain the objective copolymer. In addition, it is pref. that ammonia is used by excess amt. up to 100 times mol for accelerating the reaction.



⑫ 公開特許公報(A) 平2-233707

⑤Int.Cl.⁵C 08 F 8/30
210/02

識別記号

MHD
MJR

庁内整理番号

7921-4J
8721-4J

④公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑥発明の名称 エチレンを主体とするニトリル基含有共重合体の製造方法

⑪特 願 平2-12764

⑫出 願 平2(1990)1月24日

優先権主張 ⑬1989年1月27日⑭西ドイツ(DE)⑮P 3902389.3

⑯発 明 者 ミヒヤエル、ブバツ ドイツ連邦共和国、3406、ボフエンデン、アルテ、ドルフ
ク シュトラーセ、57 エー⑰発 明 者 シュテファン、ローデ ドイツ連邦共和国、3400、ゲティンゲン、アム、ユンケル
ンホーフ、25⑱出 願 人 ビーエーエスエフ ア ドイツ連邦共和国、6700、ルードウイツヒス ハーフエ
クチエンゲゼルシャフ ン、カール-ボツシュ-ストラーセ、38
ト

⑲代 理 人 弁理士 田代 丞治

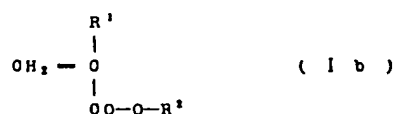
明 細 書

1. 発明の名称 エチレンを主体とするニトリル基
含有共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(a) 大量のエチレン構成単位、

(b) 少量の、以下の一般式(I a)

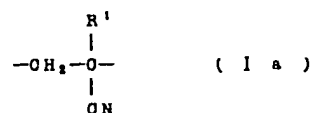
(式中、R¹は水素あるいは0、乃至0、アルキル
基を意味する)の構成単位及び(c) 必要の場合、さらに他のコモノマーから誘
導される構成単位から構成されかつ大量のエチレ
ン、少量の、以下の一般式(I b)(式中、R²は0、乃至0、アルキル基を意味する)で表わされる α, β -不飽和カルボン酸エステル及
び必要の場合、さらに他のコモノマーから成る増
基性共重合体(B)を120から280℃、150から
2500パールでアンモニアと反応させて得られる、
エチレンを主体とするニトリル基含有共重合体(A)
の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は(a)大量のエチレン構成単位、

(b)少量の、以下の一般式(I a)

(式中、R¹は水素あるいは0、乃至0、アルキル
基を意味する)の構成単位及び(c) 必要の場合、さらに他のコモノマーから誘
導される構成単位から構成されている、エチレン
を主体とするニトリル基含有共重合体の製造方法
に関するものである。

(従来技術)

日本国特許出願公告昭43-18450号、同昭46-3071号、同昭60-23682号及び米国特許4116784号から、遊離基重合により、エチレン及びアクリルニトリル共重合体を製造することは公知である。しかしながら、これらの方法の欠点は、両モノマーが相互に容易に共重合し難いこと及び得られる共重合体の分子量が小さく、そのため経済的に用途が限定されることである。

またエチレンとアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステルとの共重合体を、重合類似反応によりアンモニアと反応させることも公知である(米国特許3337517号、同3485785号及び仏国特許1501193号)。180-300℃の温度、60バールまでの圧力下に行なわれるべきこの反応においては、アクリル酸もしくはメタクリル酸のエステルからのアルコキシカルボニル基が全体的或は部分的にカルボキシアミド基により置き換えられる。

そこで本発明の目的は、エチレン、アクリルニトリルもしくは α -アルキルアクリルニトリル及

び場合によりさらに他のモノマーの各構成単位から成る共重合体を、技術的にさらに簡単に、かつ経済的に製造する方法を提供することである。フィルム及び成形体を製造し、コーティング剤として使用するに適する上記共重合体を製造することもその目的をなす。

(発明の要約)

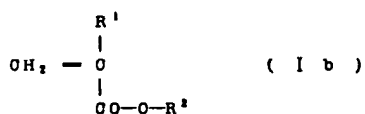
しかるに、この目的は、(a)大量のエチレン構成単位、

(b)少量の、以下の一般式(I a)



(式中、 R^1 は水素あるいは O 、乃至 C 。アルキル基を意味する)の構成単位及び

(c)必要の場合、さらに他のモノマーから誘導される構成単位から構成されかつ大量のエチレン、少量の、以下の一般式(I b)



(式中、 R^2 は O 、乃至 C 。アルキル基を意味する)で表わされる α, β -不飽和カルボン酸エステル及び必要の場合、さらに他のモノマーから成る塩基性共重合体(B)を120から280℃、150から2500バールでアンモニアと反応させて得られる、エチレンを主体とするニトリル基含有共重合体(A)の製造方法により達成され得ることが見出された。

(発明の構成)

本発明による共重合体中のエチレン単位の量割合は55乃至95モル%、単位(I a)の量割合は5乃至40モル%、他のモノマー単位の量割合40モル%まで、ことに20モル%までである。ことに好ましい共重合体は、エチレン単位80乃至95モル%及び単位(I)5乃至20モル%を含有するものである。本発明方法の出発点は、従つて、このようなモル比を有するための構成の塩基性共重合

体(B)である。

このような塩基性共重合体は公知であり、或は公知の方法で遊離基重合法により任意所望の重合度で製造可能である。ただし、重合度は平均分子量10,000から200,000に対応するものであることが好ましい。

この塩基性共重合体(B)のためのモノマー(I b)は、まずアクリル酸及びメタクリル酸のエステルであるが、式中の R^1 がさらに高級のアルキル、例えばエチル、 n -プロピル或は n -ブチルを意味する場合の酸のエステルも使用できる。アルコール基 R^2 は、いかなる場合にも、これらエステルから再脱離可能であるから、その化学的性質についてはとくに問題とする必要はない。ただし一般的にはメチルエステルが好ましく、さらにエチル、 n -プロピル及び n -ブチルエステルも適当である。

本発明方法により製造されるべき共重合体、従つてその材料である塩基性重合体(B)のためのさらに他のモノマーは、1-ブテン、1-ペン

テン、1-ヘキセンのような α 、乃至 β のオレフィン、ことにステレンのような芳香族ビニル化合物、アリルアルコールのような不飽和アルコール及びことにブタジエン、イソプレンのような2官能性化合物である。

アンモニアとの重合類似反応が完全に行なわれない場合には、本発明の目的化合物である共重合体(A)は、アミド基或は本来のエステル基も含有し得る。

本発明による反応は、120 - 280℃、150 - 2,500 パールで行なわれる。ことに好ましい条件は200 - 260℃、1,000 - 2,000 パールである。これらの反応条件下においては、使用されるアンモニアは、液状、すなわち超臨界状態にある。従つて、まず塩基性共重合体(B)を仕入れ、次いでアンモニアを添加するのが適当である。

アンモニアの使用量は、エステル基のために好ましい転化率に応じて定められ、従つて少なくとも転化されるべき基の数に対する当量である。一般的に完全な転化が求められるから、反応促進

性溶媒を使用して共重合体の粘度を低減し、アンモニア相中における分散性を高めるのが有利である。

本発明方法により得られる共重合体は、熱可塑性であつて、高品位のフィルム及び成形体を、慣用の成形法、ことに射出成形により製造するのに適する。この共重合体は、また分散液或は溶液の形態で、防護用或は装飾用の塗装剤もしくはコーティング剤として使用するのに適する。

本発明により工業的に実施され得る態様でエチレンを主体とする種々のシアノ基含有共重合体を製造することができ、またニトリルをエチレン及びその他のモノマーと直接共重合させるために必要とされる。アクリロニトリルのような毒性ニトリル化合物の使用を不必要ならしめることができる。

実施例

92.2 モル%のエチレンと7.8 モル%のn-ブチルアクリレートから構成され、25,000 の平均分子量を有するランダム共重合体2gを当初装填

のためアンモニアは100倍モル量までの過剰量で使用されるのが好ましい。液状アンモニアは重合体溶媒として作用するから、さらに過剰量を使用するのが好ましい。

共重合体中にあるエステル基がまずアンモニアと反応してアミド誘導体をもたらす。水の脱離により対応するニトリルを形成する。この反応は大量のアミド官能基が脱水化してニトリル基に転化されるまで継続する。この転化は分光法、例えば赤外分光或は核磁気共鳴分光により監視され得る。工業的規模で実施する場合には、若干の予行試験により正確な反応時間を予測できる。これは2乃至50時間の範囲であるが、一般的には30時間より短い反応時間で足りる。この反応は均質反応であるから、反応速度は、塩基性共重合体(B)とアンモニアの混合度に厳密に依存する。従つて反応は攪拌オートクレーブ或は押出機で行なうのが好ましく、この場合の反応時間は数分間に短縮され得る。

なお、トリエン、エチルベンゼンのような不活

物としてオートクレーブに仕込み、次いで添加される30gのアンモニウムと250℃、1,500パールで反応させた。24時間の反応により、51.3%のn-ブトキシカルボニル基をニトリル基で置き換えた共重合体^体が得られた。この基置換は赤外線分光法で確認されたものである。48時間の反応後において、このニトリル^基含有分は88.5%となつた。

代理人井理士 田 代 桑 治

整理番号
発送番号 512264
発送日 平成20年 8月26日

拒絶理由通知書

特許出願の番号	特願 2006-500694
起案日	平成20年 8月22日
特許庁審査官	船岡 嘉彦 6958 4J00
特許出願人代理人	志賀 正武 (外 1名) 様
適用条文	第29条第2項、第36条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものです。これについて意見がありましたら、この通知書の発送の日から3か月以内に意見書を提出してください。

理 由

(1) この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

刊行物1、刊行物2、刊行物3に記載されたスチレンと無水マレイン酸とからなる共重合体をイミド化する発明において、本願請求項1、2に係る発明の発明特定事項である「超臨界状態で行う」ことは、刊行物4、刊行物5、刊行物6、刊行物7、刊行物8に記載された発明から容易になしえたものといえる。

したがって、本願請求項1、2に係る発明は、刊行物1～8に記載された発明に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものといえる。

本願請求項4に係る発明は、スチレンと無水マレイン酸の単量体の量比と共重合体の分子量を限定する、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の製造方法の発明であるが、そのような量比と分子量は、刊行物1～3に記載されており格別のものとはいえない。

したがって、本願請求項4に係る発明は、刊行物1～8に記載された発明に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものといえる。

本願請求項5に係る発明は、前記イミド化剤を限定する、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の製造方法の発明であるが、そのようなイミド化剤は、刊行物1～3に記載されており格別のものとはいえない。

したがって、本願請求項5に係る発明は、刊行物1～8に記載された発明に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものといえる。

本願請求項10に係る発明は、前記イミド化剤の量を限定する、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の製造方法の発明であるが、そのようなイミド化剤の量は、刊行物1～3に記載されており格別のものとはいえない。

したがって、本願請求項10に係る発明は、刊行物1～8に記載された発明に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものといえる。

本願請求項13に係る発明は、前記ステップ i i) を減圧装置により行う、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の製造方法の発明であるが、そのように減圧装置により行うことは、刊行物2、3に記載されており格別のものとはいえない。

したがって、本願請求項13に係る発明は、刊行物1～8に記載された発明に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものといえる。

引 用 文 献 等 一 覧

1. 特開平09-100322号公報
2. 特開平06-056921号公報
3. 特開平02-004806号公報
4. 特表2002-544179号公報
5. 特開平11-292921号公報
6. 特開平05-125362号公報

7. 特開平03-273006号公報
8. 特開平02-233707号公報

(2) この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第36条第6項第1号に規定する要件を満たしていない。

記
本願発明の詳細な説明、特に実施例で具体的に裏付けられているのは僅かなものであり、その他のものも同等の目的、効果を奏する根拠もない。
よって、請求項1～13に係る発明は、発明の詳細な説明に記載したものでない。

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 IPC C08F 8/32、C08F 6/00、
 C08F 222/08
 DB名
・先行技術文献 特表2006-514154号公報

この先行技術文献調査結果の記録は拒絶理由を構成するものではありません。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第3部 高分子 船岡嘉彦
TEL. 03 (3581) 1101 内線 3455
FAX. 03 (3501) 0698